

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-270409
(P2003-270409A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl.
G 0 2 B 5/02
B 3 2 B 7/02
G 0 2 B 1/11
5/30
G 0 2 F 1/1335

識別記号

1 0 3

F I
G 0 2 B 5/02
B 3 2 B 7/02
G 0 2 B 5/30
G 0 2 F 1/1335

テ-マコ-ト(参考)
B 2 H 0 4 2
1 0 3 2 H 0 4 9
2 H 0 9 1
2 K 0 0 9
5 1 0 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 20 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願2002-68595(P2002-68595)

(22) 出願日 平成14年3月13日 (2002.3.13)

(71) 出願人 000005201
富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 安藤 工
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74) 代理人 100074675
弁理士 柳川 泰男

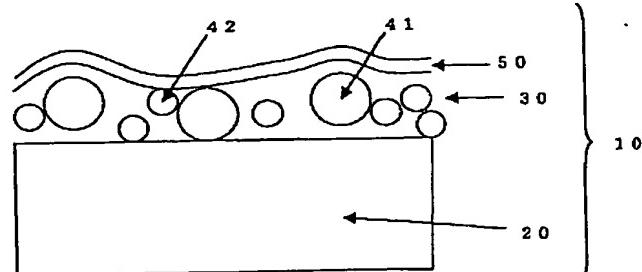
最終頁に統く

(54) 【発明の名称】 光拡散フィルム、反射防止フィルム、偏光板および画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 画像表示装置の広視野角化、特に液晶表示装置のパネル下方方向の階調反転および外光の写り込み防止を高度に実現しする。さらに、高精細液晶表示装置でも呆けのない画像を実現する。

【解決手段】 透明基材および光拡散層を有する光拡散フィルムにおいて、光拡散層を、ゴニオフォトメータの散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する30%の散乱光強度が0.01乃至0.2%の範囲となるように調整する。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材および光拡散層を有する光拡散フィルムであって、光拡散層が、0.01乃至0.2%の範囲に、ゴニオフォトメータの散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する30°の散乱光強度を有することを特徴とする光拡散フィルム。

【請求項2】 透明基材、光拡散層および低屈折率層を、この順序で有する反射防止フィルムであって、光拡散層が、0.01乃至0.2%の範囲に、ゴニオフォトメータの散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する30°の散乱光強度を有し、反射防止フィルムが、2.5%以下の範囲に、5度入射における鏡面反射率の450乃至650nmの波長領域での平均値を有することを特徴とする反射防止フィルム。

【請求項3】 偏光膜の両面に保護膜が設けられている偏光板であって、保護膜の一方が請求項1に記載の光拡散フィルムまたは請求項2に記載の反射防止フィルムであることを特徴とする偏光板。

【請求項4】 請求項1に記載の光拡散フィルム、請求項2に記載の反射防止フィルムあるいは請求項3に記載の偏光板をディスプレイの最表層に用いた画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明基材および光拡散層を有する光拡散フィルムに関する。また、本発明は、透明基材、光拡散層および低屈折率層を、この順序で有する反射防止フィルムにも関する。さらに、本発明は、偏光膜の両面に保護膜が設けられている偏光板にも関する。さらにまた、本発明は、光拡散フィルム、反射防止フィルムまたは偏光板を用いた画像表示装置にも関する。

【0002】

【従来の技術】一般に液晶表示装置は、偏光板と液晶セルから構成されている。液晶表示装置の表示品位上の欠点は、視野角と外光の写り込みである。視野角に関しては、現在主流であるTNモード TFT 液晶表示装置において、特開平8-50206号公報、特開平7-191217号公報、およびに欧州特許0911656A2号明細書に記載のように光学補償フィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入し、極めて広視野角の液晶表示装置が実現されている。ところが、上記液晶表示装置はパネルの下方向の階調反転が生じるという問題が残っていた。この問題に対して、特許第2822983号公報には光拡散手段を、特開2001-33783号公報には光軸変換板を、そして特開2001-56461号公報には出射光を拡散する光学手段を、視認側表面に設けることで著しく表示品位が改善されることが提案されている。しかしながら、これらに記載の具体的手段は高度に制御されたレンズ構造、あるいは回折構造を有する光拡散手段

2

であり、高価、かつ大量生産が非常に困難であった。

【0003】特開平6-18706号、同10-20103号の各公報には、透明基材フィルムの表面に、フィラー（例、二酸化ケイ素（シリカ））を含む樹脂を塗工して形成した安価、かつ大量生産可能な光拡散フィルムが開示されている。特開平11-160505号、同11-305010号、同11-326608号、特開2000-121809号、同2000-180611号、および同2000-338310号の各公報には、その他の光拡散フィルムが開示されている。これらの光拡散フィルムを用いても、表示品位の向上は不充分であった。近年では、液晶表示装置が画素が細かい高精細モニター用途に用いられることが多い。光拡散フィルムを高精細モニターで使用すると、画像の呆けが生じやすいとの別の大きな問題にも直面している。

【0004】一方、外光の写り込みに関しては、反射防止フィルムが一般に用いられる。反射防止フィルムは、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するために、光学干渉の原理を用いて反射率を低減するディスプレイの最表面に配置される。しかしながら、従来の反射防止フィルムには上述のような視野角の問題を解決しうるものではなく、外光の写り込みに優れ、かつ視野角の問題を解決できるような反射防止フィルムが望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶表示装置の広視野角化、特にパネル下方向の階調反転および外光の写り込み防止を高度に実現することである。また、本発明の目的は、高精細液晶表示装置でも呆けのない画像を実現することもある。さらに、本発明の目的は、液晶パネルの厚みを厚くすることなく、視野角（特に下方向視野角）を拡大することである。さらにまた、本発明の目的は、視角変化による、コントラスト低下、階調または黑白反転、あるいは色相変化の発生を防止することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記(1)～(5)の光拡散フィルム、下記(6)、(7)の反射防止フィルム、下記(8)～(10)の偏光板、および下記(11)、(12)の画像表示装置により達成された。

(1) 透明基材および光拡散層を有する光拡散フィルムであって、光拡散層が、0.01乃至0.2%の範囲に、ゴニオフォトメータの散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する30°の散乱光強度を有することを特徴とする光拡散フィルム。

(2) 光拡散層が、0.02%以下の範囲に、ゴニオフォトメータの散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する60°の散乱光強度を有する(1)に記載の光拡散フィルム。

(3)

3

(3) 光拡散層が、40乃至90%の範囲に、全ヘイズ値を有する(1)に記載の光拡散フィルム。

(4) 光拡散層が、30乃至80%の範囲に、内部拡散ヘイズ値を有する(1)に記載の光拡散フィルム。

(5) 光拡散層が、透光性樹脂および透光性微粒子からなり、透光性微粒子が、透光性樹脂の屈折率とは異なる屈折率を有する(1)に記載の光拡散フィルム。

【0008】(6) 透明基材、光拡散層および低屈折率層を、この順序で有する反射防止フィルムであって、光拡散層が、0.01乃至0.2%の範囲に、ゴニオフォトメータの散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する30°の散乱光強度を有し、反射防止フィルムが、2.5%以下の範囲に、5度入射における鏡面反射率の45.0乃至65.0nmの波長領域での平均値を有することを特徴とする反射防止フィルム。

(7) 光拡散層が、0.02%以下の範囲に、ゴニオフォトメータの散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する60°の散乱光強度を有する(6)に記載の反射防止フィルム。

【0009】(8) 偏光膜の両面に保護膜が設けられている偏光板であって、保護膜の一方が(1)～(5)に記載の光拡散フィルムあるいは(6)または(7)に記載の反射防止フィルムであることを特徴とする偏光板。

(9) (1)～(5)に記載の光拡散フィルムあるいは(6)または(7)に記載の反射防止フィルム、偏光膜および液晶性化合物からなる光学異方性層を、この順序で有する偏光板。

(10) 液晶性化合物がディスコティック化合物である(9)に記載の偏光板。

(11) (1)～(5)に記載の光拡散フィルム、

(6)または(7)に記載の反射防止フィルムあるいは(8)～(10)に記載の偏光板をディスプレイの最表層に用いたことを特徴とする画像表示装置。

(12) 画像表示装置がTNモード、VAモード、OCBモード、IPSモードあるいはECBモードの液晶表示装置である(11)に記載の画像表示装置。

【0010】

【発明の効果】本発明者は、ゴニオフォトメータで測定される散乱光の強度分布と視野角改良効果に相関にあることを突き止めた。本発明者は、さらに研究を進め、ヘイズ値を制御し、特定の低屈折率層を積層した反射防止フィルムにすることで、画像の呆けを犠牲にせずに、外光の写り込みと視野角改良を達成した。すなわち、バックライトから出射された光が視認側の偏光板表面に設置された光拡散フィルムで拡散されればされるほど視野角特性が良くなる。しかし、あまり拡散されすぎると、後方散乱が大きくなり、正面輝度が減少する。また、散乱が大きすぎると、画像鮮明性が劣化する問題が生じる。従って、散乱光強度分布をある範囲に制御することが必要となる。

4

【0011】本発明者がさらに検討した結果、所望の視認特性を達成するには、散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対して、特に視野角改良効果と相関ある30°の散乱光強度を一定の範囲に制御すれば良いことが判明した。また、画像鮮明性の観点からは、画像の呆けと相関がある60°方向の散乱光強度を制御すれば良いことも判明した。以上の結果、本発明によれば、液晶表示装置の広視野角化、特にパネル下方向の階調反転および外光の写り込み防止を高度に実現できる。また、本発明によれば、高精細液晶表示装置でも呆けのない画像を実現することもできる。さらに、本発明によれば、液晶パネルの厚みを厚くすることなく、視野角（特に下方向視野角）を拡大することもできる。さらにまた、本発明によれば、視角変化による、コントラスト低下、階調または黑白反転、あるいは色相変化の発生を防止することもできる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明では、所望の視認特性を達成するために、散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対して、特に視野角改良効果と相関ある30°の散乱光強度を0.01乃至0.2%の範囲に調整する。30°の散乱光強度は、0.02乃至0.15%の範囲であることが好ましく、0.03乃至0.1%の範囲であることがさらに好ましい。また、画像鮮明性の観点からは、画像の呆けと相関がある60°方向の散乱光強度を制御することがより好ましい。具体的には、散乱光プロファイルの出射角0°の光強度に対する60°の散乱光強度が、0.02%以下であることが好ましく、0.01%以下であることがさらに好ましく、0.005%以下であることが最も好ましい。散乱光プロファイルは、作成した光散乱フィルムについて、市販の自動変角光度計（GP-5型、（株）村上色彩技術研究所製）を用いて測定できる。

【0013】視野角特性の改良には、ヘイズ値の調整も重要である。内部散乱ヘイズとして、30%乃至80%が好ましく、35%乃至70%が更に好ましく、40%乃至60%が最も好ましい。内部散乱ヘイズを上昇させる方法としては、粒径が0.5乃至2.0μmである粒子濃度を上げる、もしくは膜厚を厚くする、さらには該粒子の屈折率を上げるなどの方法がある。内部散乱ヘイズとは別に、視認性の観点から表面凹凸により表面ヘイズを設けることも必要であり、該内部散乱ヘイズと表面ヘイズが存在する状態で、全ヘイズ値として40%以上であることで視野角改良効果が発揮され、40%乃至90%が好ましく、45%乃至80%が更に好ましく、50%乃至70%が最も好ましい。

【0014】【光拡散フィルムの基本構成】図1は、光拡散フィルムの基本構成を示す断面模式図である。図1に示す光拡散フィルム(10)は、透明基材フィルム(20)、光拡散層(30)および低屈折率層(50)

(4)

5

とを積層してなる。光拡散層(30)は、透光性樹脂(31)中に、第1の透光性微粒子(41)及び第2の透光性微粒子(42)とを含む。光拡散層(30)は複数の層からなっていてもよい。種類以上の透光性微粒子を用いてもよい。

【0015】光拡散層(30)の透光性樹脂(31)の屈折率は、1.51～2.00であることが好ましい。低屈折率層(50)の屈折率は、1.35～1.45であることが好ましい。透明基材フィルム(20)として好ましく用いられるトリアセチルセルロースの屈折率は、1.48である。光拡散層の屈折率を高くすることで、低屈折率層の屈折率が1.35～1.45の範囲であっても、優れた反射防止効果が得られる。光拡散層の屈折率が小さすぎると、反射防止効果が低下する。光拡散層の屈折率が大きすぎると、反射光の色味が強くなる。

【0016】【光拡散層】光拡散層は、透光性粒子と透光性樹脂からなる。透光性粒子と透光性樹脂により散乱光プロファイル及びヘイズ値を調整する。本発明では、2種類以上の粒径の透光性微粒子を用いることが好ましい。

【0017】二種類以上の透光性微粒子は、いずれも、光拡散層全体を構成する透光性樹脂との屈折率の差が0.02乃至0.20であることが好ましい。屈折率差が0.02未満の場合は、両者の屈折率の差が小さすぎて、光拡散効果が得られない。屈折率差が0.20よりも大きい場合は、光拡散性が高すぎて、フィルム全体が白化する。屈折率差は、0.03乃至0.15がさらに好ましく、0.04乃至0.13が最も好ましい。また、前記透光性微粒子(42)の粒子径は、0.5μm乃至2.0μmであることが好ましい。粒子径の調整により、前述した光散乱の角度分布を得ることができる。

【0018】本発明では、表示品位を上げる(下方向視野角改善)ために、ある程度入射した光を拡散させる事が必要である。拡散効果が大きければ大きい程、視角特性は向上する。しかし、表示品位という点で正面の明るさを維持するためには、出来る限り透過率を高めることが必要である。前記粒子径を0.5μm以下とした場合、散乱の効果が大きく、視角特性は飛躍的に向上するが、後方散乱が大きくなり明るさの減少が激しい。一方、2.0μm以上とした場合は、散乱効果が小さくなり、視角特性の向上は小さくなる。従って、前記粒子径は、0.6μm乃至1.8μmが好ましく、0.7μm乃至1.7μmが最も好ましい。

【0019】また、前記透光性微粒子(41)の粒子径は2.5μm乃至5.0μmであることが好ましい。これにより、本発明に適した表面散乱を得ることができ。良好な表示品位を達成するには、外光の写り込みを防止する事も必要である。表面のヘイズ値は、低いほど表示のボケを小さくして明瞭なディスプレイ表示を得る

6

ことができるが、ヘイズ値が低すぎると映り込み及び面ギラ(シンチレーション)と呼ばれるキラキラ光る輝きが発生する。逆に、高すぎると白っぽくなり(白化；黒濃度低下)、表面ヘイズ値hsは0.5 < hs < 3.0が好ましく、3 ≤ hs ≤ 2.0が更に好ましく、7 ≤ hs ≤ 1.5が最も好ましい。この表面ヘイズ値を制御するには、微粒子により樹脂層表面に適度な凹凸を設けることが好ましい形態として用いられる。ヘイズ値(曇価)は、JIS-K-7105に準じ村上色彩技術研究所製HR-100を用いて測定出来る。

【0020】前記粒子径を2.5μm以下とした場合、表面凹凸は小さくなり、表面散乱の効果が小さく、外光による写り込みを十分に抑えることが出来ない。一方、5.0μm以上とした場合は、表面凹凸が大きくなり、写り込みは抑えられるが、著しく白化し逆に表示品位を落すことになる。従って、前記粒子径は、2.2μm乃至4.7μmが好ましく、2.4μm乃至4.5μmが最も好ましい。表面凹凸は、表面粗さRaが1.2μm以下であることが好ましく、0.8μm以下であることが更に好ましく、最も好ましくは、0.5μm以下である。表面粗さは原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope, SPI 3800N、セイコーインスツルメント(株)製)を用いて測定出来る。

【0021】前記透光性微粒子において、2種類以上の粒子径の異なる透光性微粒子を用い、それら透光性微粒子の混合を行なうことにより、表示品位に関わる視角特性と外光の写り込みを各自独自に最適化することができ、透光性微粒子の混合比により細かい設定が可能となり、1種類の場合よりも制御が可能となり、様々な設計が容易となる。

【0022】前記透光性微粒子(41)および(42)は、単分散の有機微粒子であっても、無機微粒子であってもよい。粒径にばらつきがないほど、散乱特性にばらつきが少なくなり、曇価の設計が容易となる。前記透光性微粒子としては、プラスチックビーズが好適であり、特に透明度が高く、透光性樹脂との屈折率差が前述のような数値になるものが好ましい。有機微粒子としては、ポリメチルメタクリレートビーズ(屈折率1.49)、アクリルースチレン共重合体ビーズ(屈折率1.54)、メラミンビーズ(屈折率1.57)、ポリカーボネートビーズ(屈折率1.57)、スチレンビーズ(屈折率1.60)、架橋ポリスチレンビーズ(屈折率1.61)、ポリ塩化ビニルビーズ(屈折率1.60)、ベンゾグアナミンーメラミンホルムアルデヒドビーズ(屈折率1.68)等が用いられる。無機微粒子としては、シリカビーズ(屈折率1.44)、アルミニナビーズ(屈折率1.63)等が用いられる。

【0023】透光性微粒子の粒径は、前述のように0.5～5μmのものを適宜選択して用いるとよく、透光性

(5)

7

樹脂100質量部に対して5~30質量部含有させるとよい。

【0024】上記のような透光性微粒子の場合には、樹脂組成物(透光性樹脂)中で透光性微粒子が沈降しやすいので、沈降防止のためにシリカ等の無機フィラーを添加してもよい。なお、無機フィラーは添加量が増す程、透光性微粒子の沈降防止に有効であるが、塗膜の透明性に悪影響を与える。従って、好ましくは、粒径0.5μm以下の無機フィラーを、透光性樹脂に対して塗膜の透明性を損なわない程度に、0.1質量%未満程度含有させるとよい。

【0025】透光性樹脂としては、主として紫外線・電子線によって硬化する樹脂、即ち、電離放射線硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂に熱可塑性樹脂と溶剤を混合したもの、熱硬化型樹脂の3種類が使用される。又、光拡散層の厚さは通常0.5μm~50μm程度とし、好ましくは1μm~20μm、さらに好ましくは2μm~10μm、最も好ましくは3μm乃至7μmとすると良い。透光性樹脂の屈折率は、好ましくは1.51~2.00であり、より好ましくは1.51~1.90であり、更に好ましくは1.51~1.85であり、特に好ましくは1.51~1.80である。なお、透光性樹脂の屈折率は、透光性微粒子を含まずに測定した値である。屈折率が小さすぎると反射防止性が低下する。さらに、これが大きすぎると、反射光の色味が強くなり、好ましくない。

【0026】該透光性樹脂に用いるバインダーは、飽和炭化水素またはポリエーテルを主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーは架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーを得るために、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。

【0027】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジクロヘキサンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,3,5-シクロヘキサントリオールトリメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼンの誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチ

8

ルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)およびメタクリルアミドが含まれる。これらのなかでも、少なくとも3つの官能基を有するアクリレートもしくはメタアクリレートモノマー、さらには少なくとも5つの官能基を有するアクリレートモノマーが、膜硬度、即ち耐傷性の観点で好ましい。ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物が市販されており、特に好ましく用いられる。

【0028】これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーは、各種の重合開始剤その他添加剤と共に溶剤に溶解、塗布、乾燥後、電離放射線または熱による重合反応により硬化することができる。

【0029】二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりまたはそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサンリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。これら架橋性官能基を有するバインダーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

【0030】透光性樹脂は、上記バインダポリマーに加えて、これに高屈折率を有するモノマーおよび/または高屈折率を有する金属酸化物超微粒子等から形成されることが好ましい。高屈折率モノマーの例には、ビス(4-メタクリロイルチオフェニル)スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'メトキシフェニルチオエーテル等が含まれる。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子の例には、ジルコニウム、チタン、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも一つの酸化物からなる粒径100nm以下、好ましくは50nm以下の微粒子を含有することが好ましい。高屈折率を有する金属酸化物超微粒子としてはAl₂O₃、ZrO₂、TiO₂、In₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₃、ITO等が挙げられる。これらの中でも、特にZrO₂が好ましく用いられる。高屈折率のモノマーや金属酸化物超微粒子の添加量は、透光

(6)

9

性樹脂の全質量の10～90質量%であることが好ましく、20～80質量%であると更に好ましい。

【0031】透光性樹脂と透明基材フィルムが接する場合、透光性樹脂を形成するための塗布液の溶剤は、防眩性の発現および支持体と防眩層間との密着性の両立を図るために、透明基材フィルム（例えばトリアセチルセルロース支持体）を溶解する少なくとも一種類以上の溶剤と、透明基材フィルムを溶解しない少なくとも一種類以上の溶剤から構成する。より好ましくは、透明基材フィルムを溶解しない溶剤のうちのすくなくとも一種類が、透明基材フィルムを溶解する溶剤うちの少なくとも一種類よりも高沸点であることが好ましい。さらに好ましくは、透明基材フィルムを溶解しない溶剤のうち最も沸点の高い溶剤と、透明基材フィルムを溶解する溶剤のうち、最も沸点の高い溶剤との沸点温度差が30℃以上であることであり、最も好ましくは50℃以上であることである。

【0032】透明基材フィルム（好ましくはトリアセチルセルロース）を溶解する溶剤として、炭素子数が3～12のエーテル類：具体的には、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネートール等、炭素数が3～12のケトン類：具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペントノン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサン等、炭素数が3～12のエステル類：具体的には、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオニ酸エチル、酢酸n-ベンチル、およびγ-アセトロラクトン等、2種類以上の官能基を有する有機溶媒：具体的には、2-メトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸メチル、2-エトキシ酢酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシエタノール、2-ブロポキシエタノール、2-ブロトキシエタノール、1,2-ジアセトキシアセトン、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、およびアセト酢酸エチル等が挙げられる。

$$(m\lambda/4) \times 0.7 < n_1 d_1 < (m\lambda/4) \times 1.3 \quad \dots \text{式(1)}$$

式中、mは正の奇数（一般に1）であり、 n_1 は低屈折率層の屈折率であり、そして、 d_1 は低屈折率層の膜厚(nm)である。また、 λ は可視光線の波長であり、450～650 (nm)の範囲の値である。なお、上記式(1)を満たすとは、上記波長の範囲において式(1)を満たすm（正の奇数、通常1である）が存在することを意味している。

【0038】本発明の低屈折率層には、熱硬化性または電離放射線硬化型の架橋性含フッ素化合物が硬化した含フッ素樹脂が用いられる。これにより、フッ化マグネシ

10

*げられる。これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。透明基材を溶解する溶剤としてはケトン系溶剤が好ましい。

【0033】透明基材フィルム（好ましくはトリアセチルセルロース）を溶解しない溶剤として、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、tert-ブタノール、1-ペントノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサン、酢酸イソブチル、メチルイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ペントノン、2-ヘキサン、2-ヘプタノン、3-ペントノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノンが挙げられる。これらは1種単独あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0034】透明基材フィルムを溶解する溶剤の総量(A)と透明基材フィルムを溶解しない溶剤の総量(B)の質量割合(A/B)は、5/95～50/50が好ましく、より好ましくは10/90～40/60であり、さらに好ましく15/85～30/70である。

【0035】上記のような電離放射線硬化型樹脂組成物の硬化方法としては、前記電離放射線硬化型樹脂組成物の通常の硬化方法、即ち、電子線又は紫外線の照射によって硬化することができる。

【0036】例えば、電子線硬化の場合には、コックロフワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000 KeV、好ましくは100～300 KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0037】[低屈折率層]低屈折率層は、反射防止能付与する目的で、支持体上に光拡散層を設けた側の最外層に反射防止層として設けられる。低屈折率層の屈折率は、上述のとおり好ましくは1.35～1.45である。低屈折率層の屈折率は、下記式(1)を満すことが好ましい。

$$(m\lambda/4) \times 1.3 \dots \text{式(1)}$$

ウムやフッ化カルシウムを用いた低屈折率層に比べ、最外層として用いても耐傷性に優れている。熱硬化性または電離放射線硬化型の架橋性含フッ素化合物の屈折率としては1.35以上1.45以下が好ましい。硬化した含フッ素樹脂の動摩擦係数は、好ましくは0.03～0.15、水に対する接触角は好ましくは90～120度である。このような架橋性含フッ素化合物としては、ペーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロー-1,1,2,2-テトラデシル）トリエトキシシラン）等の他、含フッ素モノマーと架橋性

(7)

11

基付与のためのモノマーを構成単位とする含フッ素共重合体が挙げられる。

【0039】含フッ素モノマー単位の具体例としては、例えはフルオロオレフィン類（例えはフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロー-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えはビスコート6FM（大阪有機化学製）やM-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等である。

【0040】架橋性基付与のためのモノマーとしてはグリシジルメタクリレートのように分子内にあらかじめ架橋性官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーの他、カルボキシル基やヒドロキシル基、アミノ基、スルホン酸基等を有する（メタ）アクリレートモノマー（例えは（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート等）が挙げられる。後者は共重合の後、架橋構造を導入できることが特開平10-25388号公報および特開平10-147739号公報により開示されている。

【0041】また、低屈折率層には、上記含フッ素モノマーと架橋性基付与のためのモノマーとの共重合体だけでなく、これにその他のモノマーが共重合したポリマーを用いてもよい。共重合してもよいその他のモノマーには特に限定ではなく、例えはオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

【0042】低屈折率層に用いる含フッ素樹脂には、耐傷性を付与するために、平均粒径が好ましくは0. 1 μ m以下、より好ましくは0. 001~0. 05 μ mのS_iの酸化物超微粒子を添加して用いるのが好ましい。反射防止性の観点からは屈折率が低いほど好ましいが、含フッ素樹脂の屈折率を下げていくと耐傷性が悪化する。そこで、含フッ素樹脂の屈折率とS_iの酸化物超微粒子の添加量を最適化することにより、耐傷性と低屈折率のバランスの最も良い点を見出すことができる。S_iの酸

10

20

30

40

50

12

化物超微粒子としては、市販の有機溶剤に分散されたシリカゾルをそのまま塗布液に添加しても、市販の各種シリカ粉体を有機溶剤に分散して使用してもよい。

【0043】反射防止フィルムは、トリアセチルセルロース（TAC）あるいはポリエチレンテレフタート（PET）のいずれかに対して常温常湿で測定した垂直剥離帶電が-200 p c（ピコクーロン）/cm²~+200 p c（ピコクーロン）/cm²であることが好ましい。より好ましくは-100 p c/cm²~+100 p c/cm²であり、さらに好ましくは-50 p c/cm²~+50 p c/cm²であり、最も好ましくは0 p c/cm²である。ここで、単位のp c（ピコクーロン）は、10⁻¹²クーロンである。さらに好ましくは、常温10%RHで測定した垂直剥離帶電が-100 p c/cm²~+100 p c/cm²であり、さらに好ましくは-50 p c/cm²~+50 p c/cm²であり、最も好ましくは0 p c/cm²である。

【0044】垂直剥離帶電の測定方法は以下の通りである。測定サンプルはあらかじめ測定温度湿度の環境下で2時間以上放置しておく。測定装置は測定サンプルを置く台と相手のフィルムを保持して測定サンプルに上から圧着と剥離を繰り返せるヘッドからなり、このヘッドに帶電量を測定するエレクトロメーターがつながっている。測定する防眩性反射防止フィルムを台に乗せ、ヘッドにTACあるいはPETを装着する。測定部分を除電したのち、ヘッドを測定サンプルに圧着させ剥離されることを繰り返し、1回目の剥離時と5回目の剥離時の帶電の値を読み、これを平均する。サンプルを変えて3サンプルでこれを繰り返し、全てを平均したものを垂直剥離帶電とする。

【0045】相手フィルムや測定サンプルの種類によってプラスに帶電する場合とマイナスに帶電する場合があるが、問題となるのは絶対値の大きさである。また、一般的に低湿度の環境下の方が帶電の絶対値は大きくなる。本発明の防眩性反射防止フィルムはこの絶対値も小さい。

【0046】反射防止フィルムは、常温常湿及び常温10%RHでの垂直剥離帶電の絶対値が小さいので防塵性に優れる。垂直剥離帶電の値を上記の範囲とするには、反射防止フィルム表面の各種元素の割合を調節することによって行われる。

【0047】反射防止フィルムの表面抵抗値は、1×10¹¹Ω/□以上、好ましくは1×10¹²Ω/□以上である。表面抵抗値の測定方法はJISに記載されている円電極法である。即ち、電圧印加後、1分後の電流値を読み、表面抵抗値（SR）を求める。本発明では、表面抵抗値を小さくすること、例えは1×10¹⁰Ω/□以下にすることで防塵性（ゴミ付着防止性）を良くする方法とは考え方从根本上異なる。この方法は画像表示品位が落ちるため採用せず、本発明では上記した方法で垂直剥

(8)

13

離帯電の絶対値を小さくしているので、表面抵抗値を小さくする必要がなく、表面抵抗値を $1 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以上とすることができる画像表示品位が落ちない。

【0048】反射防止フィルムは、5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%以下であり、1.2%以下が好ましく、より好ましくは1.1%以下である。また、5度入射における積分反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%以下であることが好ましく、より好ましくは2.3%以下である。

【0049】上記5度入射における鏡面反射率、および5度入射について説明する。5度入射における鏡面反射率は、サンプルの法線方向+5度から入射した光に対する法線方向-5度で反射した光の強度の割合であり、背景の鏡面反射による映り込みの尺度になる。防眩性反射防止フィルムに適用する場合には、防眩性付与のために設けた表面凹凸に起因する散乱光の分だけ、法線方向-5度で反射した光の強度は弱くなる。従って、鏡面反射率は防眩性と反射防止性の両方の寄与を反映する測定法といえる。

【0050】一方、5度入射における積分反射率とは、サンプルの法線方向+5度から入射した光に対する全ての方向に反射した光の強度の積分値の割合である。反射防止フィルムに適用する場合には、防眩性による反射光の減少が起こらないため、反射防止性だけを反映する測定が可能である。従って、上記の両方の反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値をそれぞれ2.5%以下(鏡面反射率)、2.5%以下(積分反射率)とすることにより、防眩性と反射防止性を同時に満足させることができる。

【0051】反射防止フィルムの5度入射における鏡面反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%を越えると、背景の映り込みが気になり、表示装置の表面フィルムに適用したときの視認性が低下する。一方、反射防止フィルムの5度入射における積分反射率の450nmから650nmまでの波長領域での平均値が2.5%を越えると、表示装置のコントラスト改善効果が少くなり、防眩性付与のための表面凹凸起因の散乱光により表示画面が白化し、表示装置の表示品位が低下する。

【0052】反射防止フィルムは、CIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味が、CIE1976 L*a*b*色空間のL*、a*、b*値で定量化したときに、それぞれ $L^* \leq 10$ 、 $0 \leq a^* \leq 2$ 、 $-5 \leq b^* \leq 2$ の範囲内に入るように設計されていることが好ましい。これを満たす正反射光の色味はニュートラルな色味である。CIE標準光源D65の5度入射光に対する正反射光の色味は、5度入射における波長380nmから780nmの領域における鏡面反射率の実測値と光源D65の各波長における分光分布の積を算出して得

14

られた分光反射スペクトルから、CIE1976 L*a*b*色空間のL*値、a*値、b*値をそれぞれ算出することで定量化することができる。L*値が10より大きいと、反射防止性が十分でない。a*値が2より大きいと反射光の赤むらさき色が強く、0未満では逆に緑色が強くなり好ましくない。また、b*値が-5未満では青味が強く、2より大きいと黄色が強くなり好ましくない。

【0053】このようなニュートラルな色味の反射光を有し、且つ低反射率を有する反射防止フィルムは、低屈折率層の屈折率と防眩層のバインダ素材の屈折率のバランスを最適化することで得られる。一般に3層以上の蒸着、スパッタ等による光学薄膜による反射防止膜は、鏡面反射率の平均値を0.3%以下まで低減でき、従ってL*値も3以下にまで低減できるが、a*値が10以上、b*値が-10未満の値となり、反射光の色味が非常に強いものとなっていたが、本発明の防眩性反射防止フィルムではこの反射光の色味の点で大幅に改善されている。

【0054】【透明基材】透明基材の素材としては、透明樹脂フィルム、透明樹脂板、透明樹脂シートや透明ガラスがある。透明樹脂フィルムとしては、トリアセチルセルロース(TAC)フィルム(屈折率1.48)、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、ジアセチレンセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリルニトリルフィルム等が使用できる。又、厚さは通常 $25 \mu\text{m}$ ~ $1000 \mu\text{m}$ 程度とする。透明基材は、偏光板の最表面に用いるため、偏光板の保護フィルムとして一般に用いられているセルロースアセテートフィルムを使用する事が好ましい。光散乱フィルムの透明基材フィルムとしては、透明性が高く、表面が平滑なセルロースアセテートフィルムが好ましい。

【0055】本発明では透明基材フィルムに、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートを使用することが特に好ましい。酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91(セルロースアセテート等の試験法)におけるアセチル化度の測定および計算に従う。セルロースエステルの粘度平均重合度(DP)は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、本発明に使用するセルロースエステルは、ゲルパーキエーションクロマトグラフィーによる M_w/M_n (M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量) の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0乃至1.7である。

(9)

15

ことが好ましく、1.3乃至1.65であることがさらに好ましく、1.4乃至1.6であることが最も好ましい。

【0056】一般に、セルロースアシレートの2,3,6の水酸基は全体の置換度の1/3づつに均等に分配されるわけではなく、6位水酸基の置換度が小さくなる傾向がある。本発明ではセルロースアシレートの6位水酸基の置換度が、2,3位に比べて多いほうが好ましい。全体の置換度に対して6位の水酸基が32%以上アシル基で置換されていることが好ましく、更には33%以上、特に34%以上であることが好ましい。さらにセルロースアシレートの6位アシル基の置換度が0.88以上であることが好ましい。6位水酸基は、アセチル基以外に炭素数3以上のアシル基であるプロピオニル基、ブチロイル基、バレロイル基、ベンゾイル基、アクリロイル基などで置換されていてもよい。各位置の置換度の測定は、NMRによって求める事ができる。本発明のセルロースアシレートとして、特開平11-5851号に記載の「0043」～「0044」「実施例」「合成例1」、「0048」～「0049」「合成例2」、「0051」～「0052」「合成例3」の方法で得られたセルロースアセテートを用いることができる。

【0057】ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアセテートを有機溶媒に溶解した溶液（ドープ）を用いてフィルムを製造する。有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基（すなわち、-O-、-CO-および-COO-）のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

【0058】炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェニトルが含まれる。炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサンが含まれる。炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルムエート、プロピルホルムエート、ペンチルホルムエート、メチルアセート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

(10) 16

【0059】二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブロキシエタノールが含まれる。ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であることが最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

【0060】一般的な方法でセルロースアセテート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドープの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。非塩素系溶媒を用いることもでき、それについては公開技報2001-1745に記載されているものがあげられる。セルロースアセテートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアセテートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアセテートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

【0061】各成分は予め粗混合してから容器に入れてよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けるこ

(10)

17

とが好ましい。容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドープは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

【0062】冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。セルロースアセテートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアセテートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

【0063】次に、混合物を-100乃至-10°C（好ましくは-80乃至-10°C、さらに好ましくは-50乃至-20°C、最も好ましくは-50乃至-30°C）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75°C）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20°C）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアセテートと有機溶媒の混合物は固化する。冷却速度は、4°C/分以上であることが好ましく、8°C/分以上であることがさらに好ましく、12°C/分以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、10000°C/秒が理論的な上限であり、1000°C/秒が技術的な上限であり、そして100°C/秒が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を、冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

【0064】さらに、これを0乃至200°C（好ましくは0乃至150°C、さらに好ましくは0乃至120°C、最も好ましくは0乃至50°C）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよし、温浴中で加温してもよい。加温速度は、4°C/分以上であることが好ましく、8°C/分以上であることがさらに好ましく、12°C/分以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、10000°C/秒が理論的な上限であり、1000°C/秒が技術的な上限であり、そして100°C/秒が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

18

【0065】冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加压し、加温時の減压すると、溶解時間を短縮することができる。加压および減压を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。なお、セルロースアセテート

（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、33°C近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス10°C程度の温度で保つ必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアセテートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

【0066】調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアセテートフィルムを製造する。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固体分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。ドープは、表面温度が10°C以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムまたはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160°Cまで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

【0067】調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）を用いて2層以上の流延でフィルム化することも出来る。この場合、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを作製することが好ましい。ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固体分量が10~40%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げて

(11)

19

おくことが好ましい。

【0068】2層以上の複数のセルロースアシレート液を流延する場合、複数のセルロースアシレート溶液を流延することが可能で、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からセルロースアシレートを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414号、特開平1-122419号、特開平11-198285号、などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度セルロースアシレート溶液の流れを低粘度のセルロースアシレート溶液で包み込み、その高、低粘度のセルロースアシレート溶液を同時に押出すセルロースアシレートフィルム流延方法でもよい。

【0069】或いはまた2個の流延口を用いて、第一の流延口により支持体に成型したフィルムを剥ぎ取り、支持体面に接していた側に第二の流延を行なうことでより、フィルムを作製することでもよく、例えば特公昭44-20235号に記載されている方法である。流延するセルロースアシレート溶液は同一の溶液でもよいし、異なるセルロースアシレート溶液でもよく特に限定されない。複数のセルロースアシレート層に機能を持たせるために、その機能に応じたセルロースアシレート溶液を、それぞれの流延口から押出せばよい。さらにセルロースアシレート溶液は、他の機能層（例えば、接着層、染料層、帯電防止層、アンチハレーション層、UV吸収層、偏光層など）を同時に流延することも実施しうる。

【0070】単層液では、必要なフィルム厚さにするためには高濃度で高粘度のセルロースアシレート溶液を押出しが必要であり、その場合セルロースアシレート溶液の安定性が悪くて固形物が発生し、ブツ故障となったり、平面性が不良であったりして問題となることが多い。この解決として、複数のセルロースアシレート溶液を流延口から流延することにより、高粘度の溶液を同時に支持体上に押出しができ、平面性も良化し優れた面状のフィルムが作製できるばかりでなく、濃厚なセルロースアシレート溶液を用いることで乾燥負荷の低減化が達成でき、フィルムの生産スピードを高めることができる。

【0071】セルロースアセテートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を向上するため、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルfosfate (TPP) およびトリクロレジルホスフェート (TC

20

P) が含まれる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP) 、ジエチルフタレート (DEP) 、ジブチルフタレート (DBP) 、ジオクチルフタレート (DOP) 、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACT E) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACT B) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤 (DMP, DEP, DBP, DOP, DPP, DEHP) が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至2.5質量%であることが好ましく、1乃至2.0質量%であることがさらに好ましく、3乃至1.5質量%であることが最も好ましい。

【0072】セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤（例、酸化防止剤、過酸化物分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン）を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、調製する溶液（ドープ）の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。添加量が0.01質量%未満であると、劣化防止剤の効果がほとんど認められない。添加量が1質量%を越えると、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト（滲み出し）が認められる場合がある。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) 、トリベンジルアミン (TBA) を挙げることができる。

【0073】セルロースアセテートフィルムは、表面処理を施すことが好ましい。具体的方法としては、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、酸処理、アルカリ処理または紫外線照射処理が挙げられる。また、特開平7-333433号明細書に記載のように、下塗り層を設けることも好ましく利用される。フィルムの平面性を保持する観点から、これら処理においてセルロースアセテートフィルムの温度をT_g以下、具体的には150°C以下とすることが好ましい。偏光板の透明保護膜として使用する場合、偏光膜との接着性の観点から、酸処理またはアルカリ処理、すなわちセルロースアセテートに対するケン化処理を実施することが特に好ましい。表面エネルギーは5.5mN/m以上であることが好ましく、6.0mN/m以上7.5mN/m以下であることが更に好ましい。

(12)

21

【0074】以下、アルカリ鹹化処理を例に、具体的に説明する。フィルム表面をアルカリ溶液に浸漬した後、酸性溶液で中和し、水洗して乾燥するサイクルで行われることが好ましい。アルカリ溶液としては、水酸化カリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液が挙げられ、水酸化イオンの規定濃度は0.1N乃至3.0Nであることが好ましく、0.5N乃至2.0Nであることがさらに好ましい。アルカリ溶液温度は、室温乃至90℃の範囲が好ましく、40℃乃至70℃がさらに好ましい。生産性の観点から、アルカリ液を塗布し、鹹化処理後に水洗によりフィルム表面よりアルカリ除去する事が好ましい。濡れ性の観点から、塗布溶媒としてはIPA、n-ブタノール、メタノール、エタノール等のアルコール類が好ましく、アルカリ溶解の助剤として水、プロピレングリコール、エチレングリコール、等を加える事が好ましく用いられる。固体の表面エネルギーは、「ぬれの基礎と応用」(リアライズ社 1989.12.10発行)に記載のように接触角法、湿润熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出出来る。

【0075】[液晶化合物からなる光学異方性層]光学異方性層に用いられる液晶化合物は、棒状液晶でも、ディスコティック液晶でもなく、またそれらが高分子液晶、もしくは低分子液晶、さらには、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなつたものも含む。本発明の液晶性化合物として最も好ましいのは、ディスコティック液晶である。

【0076】棒状液晶の好ましい例としては、特開2000-304932号公報に記載のものがあげられる。本発明のディスコティック液晶の例としては、C. De stradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. De stradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)、Physics lett. A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohn eらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。上記ディスコティック液晶は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基

22

やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。また、本発明において、円盤状化合物から形成したとは、最終的にできた物が前記化合物である必要はない、例えば、前記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失つたものも含まれる。上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平8-50206号公報に記載されている。

【0077】光学異方層は、ディスコティック構造単位を有する化合物からなる複屈折を有する層であって、そしてディスコティック構造単位の面が、透明支持体面に対して傾き、且つ該ディスコティック構造単位の面と透明支持体面とのなす角度が、光学異方層の深さ方向に変化していることが好ましい。

【0078】上記ディスコティック構造単位の面の角度(傾斜角)は、一般に、光学異方層の深さ方向でかつ光学異方層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。上記傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。更に、傾斜角の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的変化等を挙げができる。間欠的変化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。更に、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

【0079】上記光学異方層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態(ディスコティックネマチック相)を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方層は、ディスコティック化合物及び他の化合物(更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤)を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ(UV光の照射等により)、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマティック液晶相一固相転移温度としては、70~300℃が好ましく、特に70~170℃が好ましい。

【0080】例えば、支持体側のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、表面側(空気側)のディスコティック単位の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいはディスコテ

(13)

23

イック化合物とともに使用する他の化合物（例、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー）を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も上記選択により調整することができる。

【0081】上記可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に1～50質量%（好ましくは5～30質量%）の量にて使用される。更に、好ましい重合性モノマーの例としては、多官能アクリレートが挙げられる。官能基の数は3官能以上が好ましく、4官能以上が更に好ましい。最も好ましいのは6官能モノマーである。6官能モノマーの好ましい例としては、ジベンタエリストリトルヘキサアクリレートが挙げられる。また、これら官能基数の異なる多官能モノマーを混合して使用することも可能である。

【0082】上記ポリマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に傾斜角の変化を与えられる限り、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、液晶性ディスコティック化合物の配向を阻害しないように、ディスコティック化合物に対して一般に0.1～10質量%（好ましくは0.1～8質量%、特に0.1～5質量%）の量にて使用される。本発明では、セルロースアセテートフィルム、その上に設けられた配向膜及び配向膜上に形成されたディスコティック液晶からなり、配向膜が架橋されたポリマーからなるラビング処理された膜であることが好ましい。

【0083】[配向膜]配向膜は、架橋された2種のポリマーからなる層である。少なくとも1種のポリマーが、それ自体架橋可能なポリマーであっても、架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。上記配向膜は、官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入したものを、光、熱、PH変化等により、ポリマー間で反応させて形成するか；あるいは、反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することにより形成することができる。

【0084】このような架橋は、通常上記ポリマーまたはポリマーと架橋剤の混合物を含む塗布液を、透明支持

24

体上に塗布したのち、加熱等を行なうことにより実施されるが、最終商品の段階で耐久性が確保できれば良いので、配向膜を透明支持体上に塗設した後から、最終の光学補償シートを得るまでのいずれの段階で架橋させる処理を行なっても良い。配向膜上に形成される円盤状構造を有する化合物（光学異方層）の配向性を考えると、円盤状構造を有する化合物の配向させたのちに、充分架橋を行なうことも好ましい。すなわち、透明支持体上に、ポリマー及び該ポリマーを架橋することができる架橋剤を含む塗布液を塗布した場合、加熱乾燥した後（一般に架橋が行なわれるが、加熱温度が低い場合にはディスコティックネマチック相形成温度に加熱された時に更に架橋が進む）、ラビング処理を行なって配向膜を形成し、次いでこの配向膜上に円盤状構造単位を有する化合物を含む塗布液を塗布し、ディスコティックネマチック相形成温度以上に加熱した後、冷却して光学異方層を形成する。

【0085】本発明の配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。勿論両方可能なポリマーもある。上記ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸／メタクリル酸共重合体、スチレン／マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、スチレン／ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル／塩化ビニル共重合体、エチレン／酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリカーボネート等のポリマー及びシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリ（N-メチロールアクリルアミド）、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーであり、さらにゼラチン、ポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールが好ましく、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0086】上記ポリマーの中で、ポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールが好ましく、重合度の異なるポリビニルアルコール又は変性ポリビニルアルコールを2種類併用することが最も好ましい。ポリビニルアルコールとしては、例えば鹼化度70～100%のものであり、一般に鹼化度80～100%のものであり、より好ましくは鹼化度85乃至95%のものである。重合度としては、100～3000の範囲が好ましい。変性ポリビニルアルコールとしては、共重合変性したもの（変性基として、例えば、COONa、Si(OX)3、N(CH₃)₃·Cl、C₉H₁₉COO、SO₃N

(14)

25

a、C₁₂H₂₅等が導入される）、連鎖移動により変性したもの（変性基として、例えば、COONa、SH、C₁₂H₂₅等が導入されている）、ブロック重合による変性をしたもの（変性基として、例えば、COOH、CONH₂、COOR、C₆H₅等が導入される）等のポリビニルアルコールの変性物を挙げることができる。これらの中で、鹼化度80～100%の未変性乃至変性ポリビニルアルコールであり、より好ましくは鹼化度85乃至95%の未変性ないしアルキルチオ変性ポリビニルアルコールである。これら変性ポリマーの合成方法、可視吸収スペクトル測定、および導入率yの決定方法等は、特開平8-338913号公報に詳しく記載がある。

【0087】上記ポリビニルアルコール等のポリマーと共に使用される架橋剤の具体例として、下記のものを挙げができるが、これらは上記水溶性ポリマー、特にポリビニルアルコール及び変性ポリビニルアルコール（上記特定の変性物も含む）、と併用する場合に好ましい。例えば、アルデヒド類（例、ホルムアルデヒド、グリオキザール及びグルタルアルデヒド）、N-メチロール化合物（例、ジメチロール尿素及びメチロールジメチルヒダントイン）、ジオキサン誘導体（例、2、3-ジヒドロキシジオキサン）、カルボキシル基を活性化することにより作用する化合物（例、カルベニウム、2-ナフタレンスルホナート、1、1-ビスピロリジノ-1-クロロピリジニウム及び1-モルホリノカルボニル-3-（スルホナトアミノメチル））、活性ビニル化合物（例、1、3、5-トリアクロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス（ビニルスルホン）メタン及びN,N'-メチレンビス-[β-(ビニルスルホニル)プロピオンアミド]）、活性ハロゲン化合物（例、2、4-ジクロロー-6-ヒドロキシ-S-トリアジン）、イソオキサゾール類、及びジアルデヒド澱粉、などを挙げができる。これらは、単独または組合せて用いることができる。生産性を考慮した場合、反応活性の高いアルデヒド類、とりわけグルタルアルデヒドの使用が好ましい。

【0088】架橋剤としては、特に限定はなく、添加量は、耐湿性に関しては、多く添加した方が良化傾向にある。しかし、配向膜としての配向能が、ポリマーに対して50質量%以上添加した場合に低下することから、0.1～20質量%が好ましく、特に0.5～15質量%が好ましい。本発明の配向膜は、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいるが、その架橋剤の量は、配向膜中に1.0質量%以下であることが好ましく、特に0.5質量%以下であることが好ましい。配向膜中に1.0質量を超える量で架橋剤が含まれていると、充分な耐久性が得られない。即ち、液晶表示装置に使用した場合、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、レチキュレーションが発生することがある。

26

【0089】配向膜は、基本的に、配向膜形成材料である、上記ポリマー、架橋剤を含む透明支持体上に塗布した後、加熱乾燥（架橋させ）し、ラビング処理することにより形成することができ、架橋反応は、前記のように、透明支持体上に塗布した後、任意の時期に行なっても良い。そして、前記のポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーを配向膜形成材料として用いる場合には、塗布液は消泡作用のあるメタノール等の有機溶媒と水の混合溶媒とすることが好ましく、その比率は質量比で水：メタノールが0:100～99:1が一般的であり、0:100～91:9であることが好ましい。これにより、泡の発生が抑えられ、配向膜、更には光学異方層の層表面の欠陥が著しく減少する。塗布方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法及びE型塗布法を挙げができる。特にE型塗布法が好ましい。また、膜厚は0.1～10μmが好ましい。加熱乾燥は20℃ないし110℃で行なうことができる。充分な架橋を形成させるためには60℃～100℃が好ましく、特に80℃～100℃が好ましい。乾燥時間は1分～36時間で行なうことができる。好ましくは5分間乃至30分間である。pHも、使用する架橋剤に最適な値に設定することが好ましく、グルタルアルデヒドを使用した場合は、pH4.5～5.5で、特に5が好ましい。

【0090】配向膜は、透明支持体上又は上記下塗層上に設けられる。配向膜は、上記のようにポリマー層を架橋したのち、表面をラビング処理することにより得ることができる。配向膜は、その上に設けられる液晶性ディスコティック化合物の配向方向を規定するように機能する。

【0091】前記ラビング処理は、LCDの液晶配向処理工程として広く採用されている処理方法を利用することができます。即ち、配向膜の表面を、紙やガーゼ、フェルト、ゴムあるいはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向に擦ることにより配向を得る方法を用いることができる。一般的には、長さ及び太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行うことにより実施される。

【0092】【光学異方性層を塗設する透明支持体】透明支持体は、高透過率なプラスティックフィルムであれば特に制限はないが、偏光板の保護フィルムであるセルロースアセテートを用いることが好ましい。光学的に1軸性でも2軸性であってもよい。光学異方性層を塗設する透明支持体は、それ自身が光学的に重要な役割を果たすため、本発明の透明支持体のReレターデーション値を0乃至200nmであり、そして、Rthレターデーション値が70乃至400nmに調節される事が好ましい。液晶表示装置に二枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムのRthレター

(15)

27

デーション値は70乃至250nmであることが好ましい。液晶表示装置に一枚の光学的異方性セルロースアセテートフィルムを使用する場合、フィルムのR_{th}レターデーション値は150乃至400nmであることが好ましい。

【0093】なお、セルロースアセテートフィルムの複屈折率 ($\Delta n : n_x - n_y$) は、0.00乃至0.002であることが好ましい。また、セルロースアセテートフィルムの厚み方向の複屈折率 $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$ は、0.001乃至0.04であることが好ましい。レターデーション値 (R_e) は、下記式に従って算出する。

レターデーション値 (R_e) = $(n_x - n_y) \times d$
式中、n_xは、位相差板の面内の遅相軸方向の屈折率
(面内の最大屈折率) であり; n_yは、位相差板の面内の遅相軸に垂直な方向の屈折率である。

(II) $R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$
式 (II) には、フィルム面内の遅相軸方向 (屈折率が最大となる方向) の屈折率である。n_yは、フィルム面内の進相軸方向 (屈折率が最小となる方向) の屈折率である。n_zは、フィルムの厚み方向の屈折率である。dは、単位をnmとするフィルムの厚さである。

【0094】【偏光板】偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の保護フィルムからなる。一方の保護フィルムとして、本発明の光拡散フィルム、反射防止フィルムを用いることができる。他方の保護フィルムは、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。光拡散フィルムの透明基材やセルロースアセテートフィルムの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。偏光板の生産性には保護フィルムの透湿性が重要であることがわかった。偏光膜と保護フィルムは水系接着剤で貼り合わせられており、この接着剤溶剤は保護フィルム中を拡散することで、乾燥される。保護フィルムの透湿性が高ければ、高いほど乾燥は早くなり、生産性は向上するが、高くなりすぎると、液晶表示装置の使用環境(高湿下)により、水分が偏光膜中に入ることで偏光能が低下する。

【0095】偏光板の透湿性は、透明基材、ポリマーフィルム(および重合性液晶化合物)の厚み、自由体積、親疎水性、等により決定される。本発明の光拡散フィルム、反射防止フィルムを偏光板の保護フィルムとして用いる場合、透湿性は100乃至1000g/m²・24hrsである事が好ましく、300乃至700g/m²・24hrsである事が更に好ましい。透明基材の厚みは、製膜の場合、リップ流量とラインスピード、あるいは、延伸、圧縮により調整する事が出来る。使用する主

(15)

28

素材により透湿性が異なるので、厚み調整により好ましい範囲にすることが可能である。透明基材の自由体積は、製膜の場合、乾燥温度と時間により調整することができる。この場合もまた、使用する主素材により透湿性が異なるので、自由体積調整により好ましい範囲にすることが可能である。透明基材の親疎水性は、添加剤により調整することができる。上記自由体積中に親水的添加剤を添加することで透湿性は高くなり、逆に疎水性添加剤を添加することで透湿性を低くすることができる。上記透湿性を独立に制御することにより、光学補償能を有する偏光板を安価に高い生産性で製造することが可能となる。

【0096】本発明においては本発明の光拡散フィルムあるいは反射防止フィルム、偏光子、液晶性化合物からなる光学異方性層をこの順に積層した偏光板が好ましい。光学異方性層は、ポリマーフィルム上に円盤状化合物(ディスコティック化合物)、もしくは棒状液晶化合物を含む層として形成されていても良い。本発明においては液晶性化合物がディスコティック化合物であることが好ましい。光学異方性層は、円盤状化合物(もしくは棒状液晶化合物)を配向させ、その配向状態を固定することにより形成することが好ましい。円盤状化合物は、一般に大きな複屈折率を有する。また、円盤状化合物には、多様な配向形態がある。従って、円盤状化合物を用いることで、従来の延伸複屈折フィルムでは得ることができない光学的性質を有する光学異方層とすることができる。円盤状化合物を用いた光学異方層については、特開平6-214116号公報、米国特許5583679号、同5646703号、西独特許公報3911620A1号の各明細書に記載がある。

【0097】【Gぞう表示装置】本発明の光拡散フィルム、反射防止フィルム、または偏光板は、画像表示装置に有利に用いられ、ディスプレイの最表層に用いることが好ましい。画像表示装置には、液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、プラズマディスプレイパネルや陰極管表示装置が含まれる。液晶表示装置に用いると、特に有効である。TN、VA、OCB、IPS及びECBモードの液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなる。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。液晶表示装置においては光学異方性層が、液晶セルと一方の偏光板との間に、一枚配置されるか、あるいは液晶セルと双方の偏光板との間に二枚配置される。

【0098】液晶セルは、VAモード、OCBモード、またはTNモードであることが好ましい。VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

【0099】VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモード

(16)

29

の液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル(SID97、Digest of tech. Papers(予稿集)28(1997)845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード(n-ASMモード)の液晶セル(日本液晶討論会の予稿集58~59(1998)記載)および(4) SURVIVALモードの液晶セル(LCDインターナショナル98で発表)が含まれる。

[0100] OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に(対称的に)配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB(Optically Compensatory Bend)液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

[0101] TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60乃至120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTFT液晶表示装置として最も多く利用されており、多数の文献に記載がある。

[0102]

[実施例] **[実施例1]** 光拡散層を構成する透光性樹脂はシリカ超微粒子分散物含有ハードコート液(デソライトZ7526 JSR(株)製、屈折率1.51)を100質量部、透光性微粒子として架橋ポリスチレンビーズ(総研化学製 SX130H、粒径1.3μm、屈折率1.61)を25質量部、架橋ポリスチレンビーズ(総研化学製 SX350H、粒径3.5μm、屈折率1.61)を6質量部、これらを混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)により固形分45%になるように調整したものを、トリアセチルセルロースフィルム(富士写真フィルム(株)製、TD-80U)上に、1.3μm架橋ポリスチレンビーズの塗布量が1.1g/m²になるように塗工、溶剤乾燥後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光拡散フィルムA-01を作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は3.5μmであった。

[0103] (低屈折率層用塗布液の調製) 屈折率1.42の熱架橋性含フッ素ポリマー(JN-7228、JSR(株)製)93gにMEK-ST(平均粒径1.0~

30

20nm、固体分濃度30質量%)のメチルエチルケトン(MEK)分散物、日産化学(株)製8g、およびメチルエチルケトン100gを添加、攪拌の後、孔径1μmのポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

[0104] [実施例2] 光拡散フィルムA-01の光拡散層上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80°Cで乾燥の後、さらに120°Cで10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成し、光拡散フィルムA-02を作製した。

[0105] [実施例3] 1.3μm架橋ポリスチレンビーズの塗布量を変更した以外は光拡散フィルムA-02と同様に光拡散フィルムA-03~A-07を作製した。塗布量は第1表に示す通りである。

[0106] [実施例4] 1.3μm架橋ポリスチレンビーズを1.5μmシリカビーズ(日本触媒製シーホスターKE-P150屈折率1.44)に変更し、塗布量を変更した以外は光拡散フィルムA-02と同様に光拡散フィルムA-08~A-09を作製した。塗布量は第1表に示す通りである。

[0107] [実施例5] 光拡散層を構成する透光性樹脂は、酸化ジルコニウム超微粒子分散物含有ハードコート塗布液(デソライトKZ-7114A、JSR(株)製)を100部、透光性樹脂(日本化薬製DPHA

)を57質量部を攪拌混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)溶液に溶解した後、塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は1.61であった。この溶液に透光性微粒子として、ポリメチルメタクリレート系ビーズ(総研化学製MX150、粒径1.5μm、屈折率1.49)を17質量部、およびポリメチルメタクリレート系ビーズ(総研化学製、MX300粒径3.0μm、屈折率1.49)を7質量部、これらを混合してメチルエチルケトン/メチルイソブチルケトン(20/80質量比)により固形分50%になるように調整したものを、トリアセチルセルロースフィルム(富士写真フィルム(株)製、TD-80U)上に、1.5μmポリメチルメタクリレート系ビーズの塗布量が0.4g/m²になるように塗工、溶剤乾燥後、160W/cmの空冷メタルハライドランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度400mW/cm²、照射量300mJ/cm²の紫外線を照射して塗布層を硬化させ光拡散フィルムB-01を作製した。このフィルムの光拡散層乾燥膜厚は3.0μmであった。

[0108] [実施例6] 光拡散フィルムB-01の光拡散層上に、上記低屈折率層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、80°Cで乾燥の後、さらに120°Cで10分間熱架橋し、厚さ0.096μmの低屈折率層を形成し、光拡散フィルムB-02を作製した。

[0109] [実施例7] 1.5μmポリメチルメタク

(17)

31

リレート系ビーズの塗布量を変更した以外は光拡散フィルムB-02と同様に光拡散フィルムB-03～B-06を作製した。塗布量は第2表に示す通りである。

【0110】 [実施例8] 1. 5 μmポリメチルメタクリレート系ビーズを5. 0 μmポリメチルメタクリレート系ビーズに変更した以外は光拡散フィルムB-02と同様に光拡散フィルムB-07を作製した。

【0111】 [実施例9] 1. 5 μmポリメチルメタクリレート系ビーズを1. 3 μm架橋ポリスチレンビーズに変更し、塗布量を変更した以外は光拡散フィルムB-02と同様に光拡散フィルムB-08～A-09を作製した。塗布量は第2表に示す通りである。

【0112】 [実施例10] 1. 5 μmポリメチルメタクリレート系ビーズをメラミンホルムアルデヒド系ビーズ（日本触媒製、粒径0. 5 μm、屈折率1. 68）に変更し、塗布量を変更した以外は光拡散フィルムB-02と同様に光拡散フィルムB-10を作製した。塗布量は第2表に示す通りである。

【0113】 (光拡散フィルムの評価) 得られた光拡散フィルムについて、以下の項目の評価を行った。結果を第1表及び第2表に示す。

【0114】 (1) 鏡面反射率

分光光度計V-550（日本分光（株）製）にアダプターARV-474を装着して、380～780 nmの波長領域において、入射角5°における出射角-5度の鏡面反射率を測定し、450～650 nmの平均反射率を算出し、反射防止性を評価した。

【0115】 (2) ヘイズ

得られたフィルムのヘイズをヘイズメーターMODEL 1001DP（日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

【0116】 (3) 散乱光プロファイルの評価

自動変角光度計GP-5型（(株)村上色彩技術研究所製）を用いて、入射光に対して光拡散フィルムを垂直に配置し、全方位に渡って散乱光プロファイルを測定した。出射角0°の光強度に対する30°の散乱光強度、出射角0°の光強度に対する60°の散乱光強度を求めた。図2は、実施例2で作製した光拡散フィルム(A-02)の散乱プロファイルである。図2において、同心円状の間隔は対数である。

【0117】 次に、上記実施例の光拡散フィルムを用いて偏光板を作成し、液晶表示装置での評価を実施した。

【0118】 (視認側偏光板の作製) 延伸したポリビニ

32

ルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。光拡散フィルムA-01～09及びB-01～10に鹼化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、光拡散フィルムの透明基材（トリアセチルセルロース）が偏光膜側となるように偏光膜の片側に貼り付けた。また、液晶性化合物からなる光学異方性層を有する光学補償フィルムWVSA12B（富士写真フィルム製）に鹼化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、フィルム支持体が偏光膜側となるように反対側に貼り付けた。このようにして視認側偏光板PA-01～09及びPB-01～10を作製した。

【0119】 (バックライト側偏光板の作製) 延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。市販のトリアセチルセルロースフィルム（富士写真フィルム製 フジタックTD80）に鹼化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。また、液晶性化合物からなる光学異方性層を有する光学補償フィルムWVSA12B（富士写真フィルム製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、セルロースアセテートフィルムが偏光膜側となるように反対側に貼り付けた。このようにしてバックライト側偏光板を作製した。

【0120】 [実施例11] TN型液晶セルを使用した液晶表示装置（6E-A3、シャープ（株）製）に設けられている一对の偏光板を剥がし、代わりに偏光板PA-01～09及びPB-01～10を、それぞれ光学補償フィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側に貼り付けた。またバックライト側には、光学補償フィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介してバックライト側偏光板を貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸と、バックライト側の偏光板の透過軸とは、○モードとなるように配置した。作製した液晶表示装置について、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。

【0121】 また、液晶表示装置に画像を表示させ、下記の3段階で画像の呆けを評価した

。画像の呆けが全く判らない：A

画像がわずかに呆ける： B

画像の呆けが認識できる： C

結果を第1表及び第2表に示す。

【0122】

【表1】

(18)

33

34

第1表(その1)

光拡散フィルム ／偏光板	内部散乱粒子 種類	屈折率	塗布量 (g/m ²)	低屈折率層		内部 ヘイス (%)	鏡面 ヘイス (%)	反射率 (%)	呆け
				有無	全 ヘイス (%)				
A-01/PA-01	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	1.1	無	54	43	3.8	A 本発明
A-02/PA-02	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	1.1	有	53	41	1.8	A 本発明
A-03/PA-03	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	0	有	26	8	1.6	A 比較例
A-04/PA-04	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	0.2	有	28	15	1.6	A 比較例
A-05/PA-05	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	0.6	有	42	32	1.7	A 本発明
A-06/PA-06	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	2.0	有	64	54	1.9	B 本発明
A-07/PA-07	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	8.0	有	92	83	2.1	C 比較例
A-08/PA-08	シリカ	1.5 μm	1.44	0.6	有	31	20	1.5	C 比較例
A-09/PA-09	シリカ	1.5 μm	1.44	2.0	有	50	37	1.7	A 本発明

【0123】

* * 【表2】

第1表(その2)

光拡散フィルム ／偏光板	内部散乱粒子 種類	屈折率	塗布量 (g/m ²)	低屈折率層		散乱光強度比		視野角			
				有無	30° / 0° (%)	60° / 0° (%)	上 (度)	下 (度)	左右 (度)		
A-01/PA-01	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	1.1	無	0.08	0.0056	80	56	160	本発明
A-02/PA-02	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	1.1	有	0.08	0.005	80	55	160	本発明
A-03/PA-03	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	0	有	0.001	0.0001	68	40	130	比較例
A-04/PA-04	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	0.2	有	0.005	0.0003	70	42	133	比較例
A-05/PA-05	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	0.6	有	0.02	0.002	80	50	150	本発明
A-06/PA-06	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	2.0	有	0.17	0.015	80	63	160	本発明
A-07/PA-07	架橋ポリスチレン	1.3 μm	1.61	8.0	有	0.25	0.03	80	75	160	比較例
A-08/PA-08	シリカ	1.5 μm	1.44	0.6	有	0.007	0.0005	70	41	132	比較例
A-09/PA-09	シリカ	1.5 μm	1.44	2.0	有	0.06	0.004	80	56	160	本発明

(注) 視野角はコントラスト比≥10、階調反転のない範囲、黒側の階調反転はL2とL3との間の反転

【0124】

【表3】

(19)

35

第2表(その1)

光拡散フィルム ／偏光板	内部散乱粒子 種類	屈折率	塗布量 (g/m ²)	低屈折率層		全 ヘイス ⁺ (%)	内部 ヘイス ⁺ (%)	鏡面 反射率 (%)	呆け
				有無	ヘイス ⁺ (%)				
B-01/PB-01	PMMA1.5 μm	1.49	0.4	無	52	41	5.4	A	本発明
B-02/PB-02	PMMA1.5 μm	1.49	0.4	有	50	41	1.1	A	本発明
B-03/PB-03	PMMA1.5 μm	1.49	0.1	有	24	16	1.1	A	比較例
B-04/PB-04	PMMA1.5 μm	1.49	0.2	有	38	30	1.2	A	本発明
B-05/PB-05	PMMA1.5 μm	1.49	0.8	有	66	54	1.1	B	本発明
B-06/PB-06	PMMA1.5 μm	1.49	3.0	有	89	78	1.2	C	比較例
B-07/PB-07	PMMA5.0 μm	1.49	0.4	有	31	23	1.3	A	比較例
B-08/PB-08	架橋ポリスチレン1.3 μm	1.61	0.4	有	19	10	1.0	A	比較例
B-09/PB-09	架橋ポリスチレン1.3 μm	1.61	0.8	有	22	14	1.0	A	比較例
B-10/PB-10	メラミン0.5 μm	1.68	0.8	有	45	36	1.3	A	本発明

【0125】

* * 【表4】

第2表(その2)

光拡散フィルム ／偏光板	内部散乱粒子 種類	屈折率	塗布量 (g/m ²)	低屈折率層		散乱光強度比		視野角		
				有無	30° / 0° (%)	60° / 0° (%)	上 (度)	下 (度)	左右 (度)	
B-01/PB-01	PMMA1.5 μm	1.49	0.4	無	0.06	0.003	80	55	160	本発明
B-02/PB-02	PMMA1.5 μm	1.49	0.4	有	0.06	0.003	80	57	160	本発明
B-03/PB-03	PMMA1.5 μm	1.49	0.1	有	0.007	0.0005	70	43	132	比較例
B-04/PB-04	PMMA1.5 μm	1.49	0.2	有	0.03	0.002	80	52	160	本発明
B-05/PB-05	PMMA1.5 μm	1.49	0.8	有	0.09	0.010	80	65	160	本発明
B-06/PB-06	PMMA1.5 μm	1.49	3.0	有	0.3	0.028	80	78	160	比較例
B-07/PB-07	PMMA5.0 μm	1.49	0.4	有	0.004	0.0003	71	42	133	比較例
B-08/PB-08	架橋ポリスチレン1.3 μm	1.61	0.4	有	0.001	0.0001	69	40	130	比較例
B-09/PB-09	架橋ポリスチレン1.3 μm	1.61	0.8	有	0.001	0.0001	68	40	130	比較例
B-10/PB-10	メラミン0.5 μm	1.68	0.8	有	0.03	0.009	80	50	150	本発明

(注) 視野角はコントラスト比≥10、階調反転のない範囲、黒側の階調反転はL2とL3との間の反転

【0126】第1表及び第2表に示された結果から以下のことが明らかである。30° / 0° の散乱光強度比が0.01%以上の光拡散フィルムは、偏光板加工して液晶表示装置に用いると、顕著な視野角改良効果が得られた。特に下方方向及び左右方向の視野角が改良されている。但し、30° / 0° の散乱光強度比が0.2%を越えると視野角拡大効果は大きいが、画像に呆けがみられるようになる。従って、30° / 0° の散乱光強度比が0.01%乃至0.2%の光拡散フィルムにより画像の呆けが無く、液晶表示装置の広視野角化が達成できた。

【0127】更に表から明らかなように、低屈折率層を積層して反射防止処理を施した光拡散フィルムは鏡面反射率が2.5%以下と低く、優れた反射防止性を示している。このように本発明の光拡散フィルム、反射防止フ

イルム、偏光板、液晶表示装置においては優れた視認性を示している。

【図面の簡単な説明】

【図1】光拡散フィルムの基本構成を示す断面模式図である。

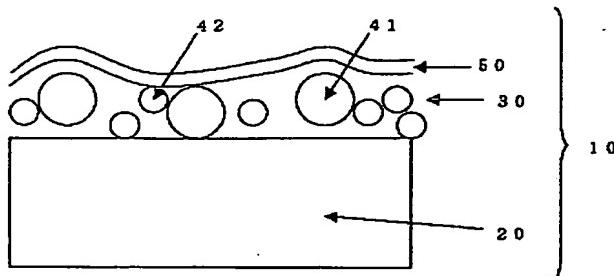
【図2】実施例2で作製した光拡散フィルム(A-02)の散乱プロファイルである。

【符号の説明】

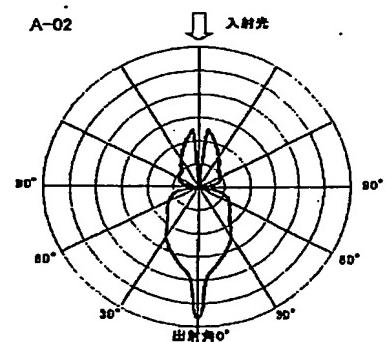
- 10 光拡散フィルム
- 20 透明支持体
- 30 光拡散層
- 41 マット粒子1
- 42 マット粒子2
- 50 低屈折率層

(20)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

G 02 F 1/1335

識別記号

510

F I

G 02 B 1/10

テマコード (参考)

A

F ターム (参考) 2H042 BA02 BA12 BA14 BA20
 2H049 BA02 BA06 BA27 BA42 BB33
 BB43 BB49 BB63
 2H091 FA08X FA08Z FA37X FA41Z
 GA06 GA13 GA16 LA16
 2K009 AA04 AA12 BB28 CC09 CC24
 4F100 AA20 AK12 AK17 AR00A
 AR00B AR00C AR00D BA02
 BA03 BA04 BA07 BA10A
 BA10C BA10D GB41 JN01A
 JN10D JN18C JN30B YY00B